

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia instituut

Jelizaveta Morozova

Heterogeense süsteemi CaCO_3 – vesi- gaas uurimine.

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja(d): Professor Toomas Tenno

MSc Ergo Rikmann

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev Tartu 2015

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
2	Kirjanduse ülevaade	4
2.1	Paekivi ehk lubjakivi.....	4
2.2	Süsihappegaas	4
2.3	Vesi.....	6
3	Teoreetilise mudeli kirjeldus	8
3.1	Põhivalemid süsteemi tasakaalu iseloomustamiseks	13
3.2	Ainete faasidevaheline ülekannet tasakaalulises heterogeenses süsteemis $CaCO_3 - CO_3^{2-} - HCO_3^- - CO_2$	16
4	Metoodika.....	20
5	Tulemused ja arutelu	22
5.1	Õhuga aereeritud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine ja uuesti aereerimine.....	22
5.2	Kaltsiumkarbonaadi lahuse aeratsioon läbi vedelfaasi kahe aeraatori abil	23
5.3	Argoon 0.836 poolt läbipuhutud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine	24
5.4	Argoon 6.0 läbipuhutud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine	25
5.5	Kaltsiumkarbonaadi lahus ning naatriumhüdroksiidi lahusest läbijuhitud argoon	26
2.2.9	Ioonkromatograafia.....	27
	Kokkuvõte.....	28
6	Kasutatud kirjanduse loetelu	29
7	Summary.....	31
7.1	Lisad	32
8	Lihthitsents	34

1 Sissejuhatus

Süsinikuringe on biogeokeemiline aineringe, mis on üks maal eksisteeriva elu aluseid. Süsinikuringe kirjeldab süsinikku sisaldavate osakeste liikumist läbi maa erinevate sfääride: maa, õhu, vee ja elava looduse.

Eestile on omased suhteliselt kõrge üldleelisuse ja karedusega põhjaveed, mille olulisemad komponendid on Ca^{2+} ja HCO_3^- . Kaltsiumi ja (vesink)karbonaadi kõrge sisaldus tuleb peamiselt põhjavee kokkupuutest Ordoviitsiumi-Siluri lubjakivi kihtidega. Lubjakivi koosneb põhiliselt CaCO_3 -ist (kaltsiit), mille veele lahustumise käigus moodustuvad kaltsiumi- ja karbonaatioonid Ca^{2+} ja CO_3^{2-} . Karbonaatioon CO_3^{2-} seob vee dissotsiatsioonil moodustunud prootoni, mille tulemusena moodustuvad vesinikkarbonaatioonid HCO_3^- ning liites veel ühe prootoni moodustub süsihape H_2CO_3 . Kuna H_2CO_3 on vähe püsiv, siis see laguneb veeks ja süsihappegaasiks.

Moodustunud kolmefaasiline heterogeenne süsteem on oluline nii atmosfääri süsihappegaasi sisalduse, looduslikus vees toimuvate protsesside kui ka joogivee- ja reovee puhastusprotsesside seisukohalt.

Kui 19. sajandi lõpul ja 20. sajandi esimesel poolel määrati anorgaaniliste soolade lahustuvuskorrutisi, ei võetud arvesse tasakaalulisi protsesse õhuga, tõenäoliselt ei tehtud katseid inertgaasi keskkonnas, kus süsihappegaas puudub. Meie katsed on tehtud inertgaasi või kontrollitud gaasi koostisega keskkonnas.

TÜ kolloid- ja keskkonnakeemia õppetoolis on välja töötatud matemaatiline mudel, mis kirjeldab protsesse süsteemis $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-(CO}_2\text{)}_g$ ning $\text{(CO}_2\text{)}_{aq}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} ja Ca^{2+} tasakaalulisi kontsentratsioone. Käesolevas bakalaureusetöös teostati teoreetilise mudeli aluseks olevad eksperimendid temperatuuril 25°C (Tenno et al. 2014). Selleks uuriti süsihappe vormide ja kaltsiumi ionide tasakaalu süsteemis ning $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-(CO}_2\text{)}_g$ süsteemis toimuvaid protsesse sõltuvalt CO_2 sisaldusest gaasifaasis.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Paekivi ehk lubjakivi

Paekivi ehk paas on karbonaatsete kivimite nagu lubjakivi, dolomiidi ja mergli üldnimetus. Tavalisim pae erim on lubjakivi. Lubjakivi on enamikus kaltsiumkarbonaadist ehk kaltsiidist koosnev keemilise või biogeense tekkega settekivim [5]. Puhta lubjakivi koostist väljendatakse järgmiselt: 56% CaO ja 44% CO₂ [4]. Looduses leidub sellist lubjakivi harva, kuna tavaliselt esinevad lisanditena dolomiiti, savi, glaukoniiti, raudhüdrosiide [4]. Vastavalt lisanditele ja nende hulgale jaotatakse lubjakivi savikaks, liivakaks, dolomiidikaks (lisandit 10–25%) [4].

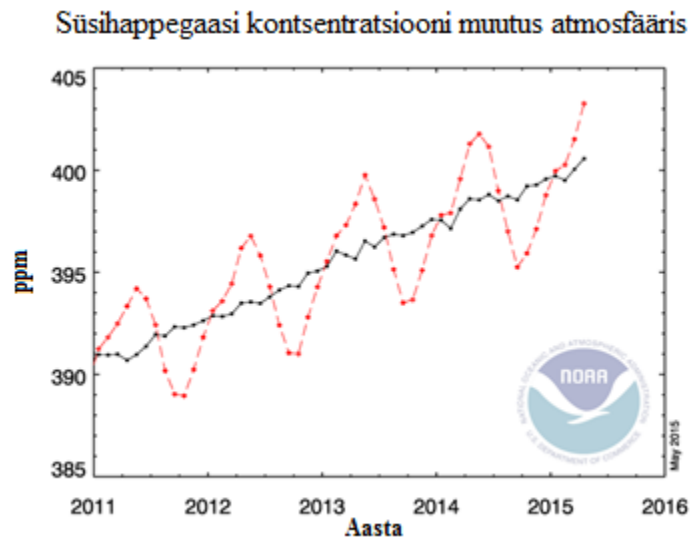
Lubjakivis on paekivi algne struktuur kõige paremini säilinud. Kivimi struktuur on tingitud koostisosade absoluutsest ja suhtelisest suurusest. Lubjakivi sisemine ehitus ulatub peitkristallilisest ehk afaniitses (kivimit moodustavad mineraaliterad ei ole visuaalselt eristatavad) kuni jämedateraliseni. Lubjakivide põhimass on sagedamini mikrokristalliline. Koostisosade suuruse kõrval on oluline ka nende tekkeviis ja omapära [4,6].

Eestis koosneb settekivimitest kogu aluspõhi. Põhja-Eestist Kesk-Eestini ulatub paekivist aluspõhi, mis on kaetud jääaja järgsete setete ja pinnasega. Arvatakse, et vanaaegkonnas kattis suuremat osa Eestist soe rannikumeri, milles oli rikkalik elustik. Sellel ajastul ladestus rikkalikult teokodasid ja lubivetikaid, millest tekkisid paas ja fosforiit ning põlevkivi. Sellel ajal on tekkinud lubjakivi, dolomiit, fosforiit, põlevkivi ja liivakivi.

2.2 Süsihappegaas

Süsihappegaas ehk süsinikdioksiid (CO₂) on Maa atmosfääri oluline komponent. Süsihappegaasi hulk õhus sõltub vulkaanilise tegevuse intensiivsusest, kivimite murenemisest, organismide elutegevusest, taimestiku arengustaadiumist ja bioloogilisest mitmekesisusest, metsatulekahjustest ning viimasel ajal üha enam inimese majandustegevusest [7]. Süsinikuühendid satuvad atmosfääri põhiliselt hingamis- ja põlemisprotsesside tulemusena. Nii vaba (CO₂) kui ka seotud (HCO₃⁻ and CO₃²⁻) süsinikdioksiid on biosfääri, litosfääri, atmosfääri ning hüdrofääri üks põhilisi komponente. Autotroofsete organismide jaoks on lahustunud CO₂ peamiseks süsinikuallikaks [8]. Autotroofsed bakterid ja vetikad omavad tähtsat rolli paljudes looduslikes tsüklites ja ökosüsteemides. Tasakaalulised protsessid, mis hõlmavad endasse

lahustunud CO₂ mängivad olulist rolli mõnedes bioloogilistes ja tehnoloogilistes süsteemides. Süsihappegaasi kasutavad vetikad ja taimed fotosünteesi protsessis. Fotosüntees, mille käigus rohelised taimed tarbivad süsinikdioksiidi, on taskaalus elusorganismide hingamisega ja seetõttu hoiavad need looduslikud protsessid CO₂ kontsentratsiooni atmosfääris püsival nivool [9]. Praegusel ajal süsihappegaasi kontsentratsioon atmosfääris on tõusmas (joonis 1).



Joonis 1. Süsihappegaasi kontsentratsiooni muutus atmosfääris Mauna Loa observatooriumis Hawail [7].

Jooniselt on näha, et viimaste nelja aasta jooksul kasvas CO₂ kontsentratsioon ümbritsevas õhus 391 ppm-st kuni 404-ppm-ni [7]. Arvatakse, et süsihappegaasi kontsentratsiooni suurenemine atmosfääris põhjustab globaalset soojenemist. Süsinikdioksiid moodustas 2012. aastal põhiosa ehk 89% kõigist Eesti kasvuhoonegaaside heitkogustest [7]. CO₂ kontsentratsiooni tasakaalu saavutamine atmosfääri, biosfääri, mulla ja ookeani reservuaaride vahel võtab aega kümneid aastaid.

2.3 Vesi

Vesi on vesiniku püsivaim oksiid. Ta on kõikide organismide koostiskomponent, paljude organismide elukeskkond ning mängib olulist rolli ainevahetuses. Maad ümbritseva kihina moodustab ta hüdrofääri, mis sisaldab ookeanide, merede, järvede, jõgede, jää, atmosfääri (aur) ja maapõue vett [9].

Vesi katab ligikaudu 70% Maa pinnast. Kogu Maa veevarudest moodustab magevesi 2,5% millest enamus on jääna pooluste piirkonnas ja kõrgmägedes ning on raskesti kättesaadav keeruliste transpordi tõttu. See vähendab veelgi kasutuskõlbliku vee hulka ning kasutatav mageveevaru moodustab ainult 0,8% kogu hüdrofääri veevarust. Üheks vee defitsiidi põhjuseks on järjest suurenev vee tarbimine. Selle tulemusena muutuvad järved madalamateks, jõed kaovad, alaneb põhjavee tase ning kuivavad kaevud. Seda protsessi soodustab veel metsade hävitamine, soode kuivendamine, maa-alune kaevandamine ja teised inimtegevusega seotud protsessid [9].

Vee tarbimine on suur ja suureneb veelgi igal aastal. Märkimisväärne hulk vett tarbitakse olme- ja kommunaalmajanduslikeks vajadusteks. Selle üheks põhjuseks on urbaniseerumine. 1913. aastal tarbiti linnades ühe elaniku kohta päevas 20-30 liitrit vett, tänapäeval aga juba kuni 500 liitrit[9]. Urbaniseerumine toob kaasa tööstuses veekasutuse kasvu. Praegu maailmaastane vee tarbimise hulk umbes 3300-3500 km³[9].

Seega näeme, et tarbitava vee kogused on suured ning enamus sellest läheb veekogudesse tagasi heitveena. Koos heitveega satuvad veekogudesse mitmesugused saasteained, mille tulemusel võib veekogu bioloogiline tasakaal olla rikutud. Suure saastuse korral võib veekogu magevesi muutuda osaliselt või täielikult kasutamiskõlbamatuks. Selle situatsiooni vältimiseks on kehtestatud spetsiaalsed veekaitse seadused. Nõuete järgi peab vesi pärast heitveega segunemist olema lõhnatu. Samuti ei tohi veepinnal olla õlikihti ega ujuvaid kõrvalisi esemeid. Kaasajal vee puhastuse projekteerimisel võetakse arvesse, millisel määral tuleb heitvett puhastada, et selle vee veekogusse jõudmisel ei rikutaks kehtestatud nõudeid [9].

Heitveega veekogudesse satuvad saasteained jagunevad kolmeks grupiks: mineraalseteks, orgaanilisteks ja bioloogilisteks [9]. Mineraalsete saasteaine hulka kuuluvad liiva, savi ja muude mineraalide osakesed, mineraaloolade, hapete ja aluste tõelised või kolloidlahused.

Mineraalsete saasteaine peamisteks allikateks on: väetisetööstus, keemiatööstus, metallide tootmine ja töötlemine, maagirikastus ning kaevandused [9].

Peale selle satuvad mineraalsed saasteained veekogudesse ka vee puhastamise käigus. Näiteks reovee puhul kasutatakse keemilist puhastamist sellel juhul, kui reoained saab eemaldada mingi keemilise reaktsiooni abil. Reovee keemiliseks puhastamiseks kasutatakse näiteks neutraliseerimist, oksüdeerimist või muud tüüpi reaktsioone. Kui heitvesi sisaldab happelisi komponente, tuleb ta enne veekogusse juhtimist kindlasti neutraliseerida, nii et vee pH jääks vahemikku 6,0...9,0. Üheks võimaluseks saab kasutada kas leeliseid (NaOH , KOH , Ca(OH)_2) või karbonaate (Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3). Teiseks aga neutraliseerida filtreerides läbi neutraliseerivate materjalide (dolomit $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$, lubjakivi CaCO_3 , tuhk jt.) Mineraalsed saasteained sattudes vette muudavad veekogude värvust, läbipaistvust, maitset ja pH-d. Veekogudes moodustavad nad sageli sademe, mis otseselt mõjutab veekogu põhjaelustikku. Leeliselise heitvee neutraliseerimiseks saab kasutada heitgaase, mis sisaldavad CO_2 , SO_2 , ja NO_2 . Heitgaaside kasutamise korral, saame kahekordset kasu ehk neutraliseerime heitvett ja puhastame heitgaase [9].

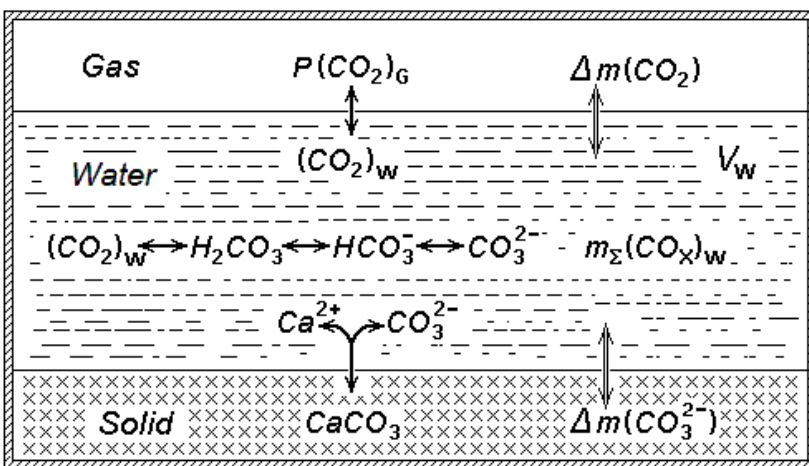
Kuna Eestis on levinud aluspõhjaks lubjakivi (CaCO_3) saame kolmefaasilist heterogeense süsteemi, mis koosneb kaltsiumkarbonaadist, veest ja süsihappegaasist ($\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$). CaCO_3 dissotsiatsioonikonstant (K_{SP}) on väike ning seetõttu on kaltsiumkarbonaadi lahustuvus ka väga madal. Tasakaalulises süsteemis ($\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2$) CaCO_3 lahustuvus kasvab. Selle tulemusena suurenevad ka CO_3^{2-} , HCO_3^- ja OH^- ionide kontsentratsioonid, mis omakorda põhjustab suhteliselt suurt pinna- ja põhjavee aluselisust ($\text{pH} > 8$) [8]. CaCO_3 , CO_2 ja vee vahel moodustunud kolmefaasilise heterogeense süsteemi uurimine on keskkonnakeemias väga oluline. Antud süsteemi komponentide kontsentratsioonide leidmine lähteparameetrite erinevate kontsentratsioonide korral on oluline nii joogivee kui ka reovee puhastuse seisukohalt, samuti looduslike protsesside kirjeldamisel (näiteks süsihappegaasi sidumine ookeanivees).

3 Teoreetilise mudeli kirjeldus

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti kolmefaasilist heterogeenset süsteemi CaCO_3 -vesi - CO_2 gaasifaasis, mis on kirjeldatud artiklis “Modelling of equilibrial distribution of carbonaceous ions and molecules in a heterogeneous system of CaCO_3 – water – gaeiids”.

Heterogeenseteks reaktsioonideks nimetatakse eri faasides olevate ainete vahelisi reaktsioone. Reaktsiooni kulgemise tingimuseks on lähteainete pidev juurdevool ja produktide äravool reaktsiooni toimumise piirkonnast.

Joonisel on näidatud ionide ja molekulide tasakaalu moodustumine kolmefaasilises heterogeenses süsteemis CaCO_3 -vesi-gaas [8]:



Joonis 2.

Kus $P(\text{CO}_2)_G$ on CO_2 osarõhk gaasi faasis; V_w vedelfaasi ruumala ; $(\text{CO}_2)_w$ lahustunud vee faasis CO_2 ; H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} süsinikku sisaldavad ionid ja molekulid vee faasis; Ca^{2+} ja CO_3^{2-} ionid, mis on tahke CaCO_3 dissotsiatsiooni tulemusel moodustunud; $\Delta m(\text{CO}_2)$ on ülekantud hulk CO_2 gaasi ja vedela faasi vahel; $\Delta m(\text{CO}_3^{2-})$ on CO_3^{2-} tahke ja veefaasi vahel ülekantud ionide hulk ; $m_\Sigma(\text{CO}_x)_w$ veefaasis sisalduvate süsinikku ionide ja molekulide hulk.

Veefaasis lahustunud süsiniku ionide ja molekulide hulk on määratud kui summa kahest liidetavatest: CO_2 , mis on gaasifaasist vette üleläänud ja CO_3^{2-} ionid, mis on tahkest faasist lahustunud vedelasse faasi. See on kirjeldatud aine massiülekandegaga [9]:

$$(1) m_{\Sigma}(CO_X)_w = \Delta m(CO_2) + \Delta m(CO_3^{2-}) \quad (1)$$

Nagu skeemilt on näha toimub süsteemis pidev H_2O , $CaCO_3$ dissotsiatsioon ning H_2CO_3 moodustumine ja lagunemine. Nõrgad elektrolüüdid dissotsieeruvad pöördvalt ning nende lahustes on nii ioonid kui molekulid. Näiteks, orgaaniline hape HA:



Dissotsiatsiooni konstandi K väärtus iseloomustab elektrolüüdi tugevust. Mida väiksem on K väärtus, seda nõrgema elektrolüüdiga on tegemist. K sõltub elektrolüüdi iseloomust, temperatuurist [10].

Vesi on väga nõrk elektrolüt ($\alpha \approx 10^{-9}$), mistõttu tema mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsiooni võib lugeda võrdseks vee üldkontsentratsiooniga ($[H_2O] = 5,55 \text{ mol/dm}^3 = \text{const}$) ja vee dissotsiatsiooni kvantitatiivsel iseloomustamisel saab dissotsiatsioonikonstandi asemel kasutada vee ionkorrutise K_w väärtust [14]:

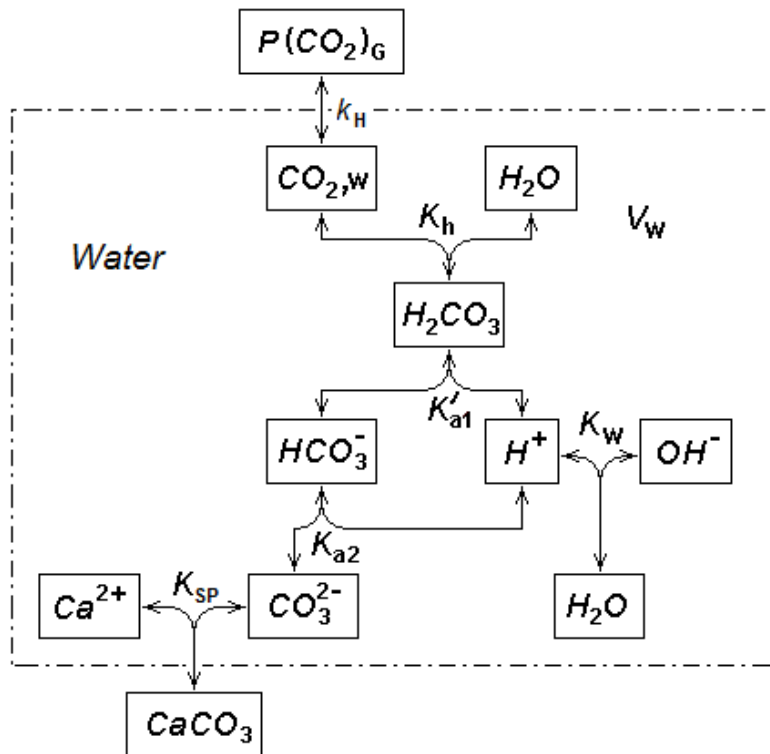
$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad K_w = [H_2O] \cdot K = [H^+][OH^-]$$

Temperatuuril 25°C on

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1.01 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2 \quad (2)$$

Siit puhtas vees $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} (\text{mol/l})^2$. Vee dissotsiatsioonitasakaal ja K_w väärtus kehtivad mitte ainult puhtas vees, vaid kõikides vesilahustes. Happelistes lahustes on $[H^+] > 10^{-7}$, aluselistes vastupidi $[OH^-] > 10^{-7}$. Kuna vee elektrolüütiline dissotsiatsioon on endotermiline protsess, siis temperatuuri tõustes suureneb ka vee dissotsiatsioonaste. Seetõttu sõltub K_w väärtus temperatuurist. Näiteks K_w väärtus $t = 0^\circ\text{C}$ on $0,23 \cdot 10^{-14}$ ja 100°C - $55 \cdot 10^{-14}$ [10].

Pärast tasakaalu saavutamist on summaarne süsinikku sisaldavate ionide ja molekulide hulk $m_{\Sigma}(CO_X)_w$ veefaasis ruumalaga V_w kvantitatiivselt jaotunud vastavalt tasakaalu konstanditele, nagu näidatud joonisel 3 [8].



Joonis 3. Sktruktuurskeem ionide ja molekulide tasakaalu jaotamise kohta kolme faasilises heterogeenses süsteemis CaCO_3 – vesi – gaas:

kus k_H on Henry's konstant— CO_2 jaotamise suhe vedela ja gaasi faasi vahel; K_h $(\text{CO}_2)_w + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ reaktsiooni tasakaalukonstant; K'_{a1} on H_2CO_3 happe dissotsiatsioonikonstant; K_{a2} on HCO_3^- happe dissotsiatsioonikonstant; K_{sp} on CaCO_3 lahustuvuskorrutis; K_w veeioonkorrutis. Skeemi järgi saame väita, et H^+ ionid mängivad suurt rolli tasakaalu püstitamisel süsteemis ning nad on sidumislülideks kõikide süsteemis toimuvate tasakaaluliste protsesside vahel.

Mudelil on näha, et vette ülekandumisel CO_2 reageerides veega moodustab H_2CO_3 . Süsihappe dissotsiatsiooni käigus moodustuvad H^+ ja HCO_3^- ionid. CaCO_3 lahustumise käigus moodustuvad CO_3^{2-} ja Ca^{2+} ionid. CO_3^{2-} ionid seostuvad H^+ ionidega ja moodustuvad HCO_3^- ionid, mis viib prootonite kontsentratsiooni vähenemisele lahuses. Toimuvate protsesside tulemusena moodustub süsteemis uus tasakaal. Vee dissotsiatsiooni käigus vabanenud OH^-

ioonide tõttu toimub pH kasv. Kuna K_W vee ionkorrutis peab jääma konstantseks, moodustavad liigsed H^+ ja OH^- ionid vee molekulide.

Järelikult sõltub tasakaalustatud süsteemi pH lahustunud CO_2 kontsentratsioonist veefaasis. CO_2 lahustumisel vees moodustub süsihape, mis on tasakaalus CO_2 -ga gaasfaasis ning happe dissotseerumisel moodustunud HCO_3^- , mille dissotsiatsioon käigus moodustuvad CO_3^{2-} ionid. Kirjandusest teame, et moodustunud H_2CO_3 kontsentratsioon on 0.3% $(CO_2)_w$ tasakaalulisest kontsentratsioonist veefaasis. Järelikult väljendatakse dissotsieerumata H_2CO_3 ja $(CO_2)_w$ kontsentratsioonid tihti hüpoteetilise (CO_2^*) kontsentratsiooni summana, mis faktiliselt näitab kogu lahustunud CO_2 hulka.

Esimese astme happe dissotsiatsioonikonstant K_{a1} on väljendatud K_h ja K'_{a1} korrutisena ning H_2CO_3 kontsentratsiooni saab arvutamisel välja jätta [2]. Kuna K'_{a1} väärtus on $10^{-3.5}$, seega on H_2CO_3 tugev hape. Väljendades K_{a1} kui K_h ja K'_{a1} korrutist, muutub K_{a1} väärtus väiksemaks ($K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7}$) [2]. Sellepärast loetakse süsihapet nõrgaks happeks, kuigi K_{a1} tegelikult iseloomustab hüpoteetilist CO_2^* sisaldust [2].

Heterogeense süsteemi $CaCO_3$ – vesi – gaas tähtsaks iseloomujooneks on see, et süsteemis olev vesinik ei lähe vedelast faasist gaasifaasi üle, nagu toimub CaS lahuses, kus vesinik läheb gaasifaasi üle H_2S vormis [11].

Kogu süsiniku ionide ja molekulide kontsentratsiooniks veefaasis ruumalaga V_w loetakse nende kontsentratsioonide summat [8]:

$$m_{\Sigma}(CO_x)_w = V_w * ([CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2]_w) \quad (3)$$

Tahkest faasist veefaasi ruumalaga V_w ületäinud CO_3^{2-} ionide hulk võrdub samaaegselt tahkest $CaCO_3$ veefaasi ületäinud Ca^{2+} ionide hulgaga [8]:

$$\Delta m(CO_3^{2-}) = V_w * [Ca^{2+}] \quad (4)$$

Gaasifaasist vedelfaasi ületäinud CO_2 molekulide hulka väljendab suurus $\Delta[CO_2]_w$, mis näitab gaasifaasist vedelfaasi ruumalaga V_w ületäinud CO_2 hulka ruumala ühiku kohta [8]:

$$\Delta m(CO_2) = V_w * \Delta[CO_2]_w \quad (5)$$

Ühendades ja teisendades võrrandid 2, 3, 4 ning 5 saame võrrandi, mis väljendab heterogeense süsteemi veefaasi moolbilanssi [8]:

$$[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2]_w = \Delta[CO_2]_w + [Ca^{2+}] \quad (6)$$

Sellest valemist on näha, et süsinikku sisaldavate ionide ja molekulide koguse ja kaltsiumi koguse vaheline erinevus tuleneb CO₂ üleminekust gaasifaasist veefaasi. $\Delta[CO_2]_w$ väärtus väljendatakse kontsentratsioonina ning kui süsteem on tasakaalu olekus, siis kõikide vedelas faasis olevate ionide ja molekulide kontsentratsioonid võib välja arvutada kasutades järgmiseid valemeid.

Vastavalt Henry seadusele on gaaside lahustuvus konstantsel temperatuuril proportsionaalne nende osarõhuga.

$$k_H = \frac{C_a}{p_g}$$

Kus C_a on lahustunud gaasi kontsentratsioon ning p_g on gaasi osarõhk (rõhk vedeliku kohal). Saame, et CO₂ korral Henry konstant avaldub järgmise seosega [12]:

$$k_H = \frac{[CO_2]_w}{P(CO_2)_G} = 3.39 \times 10^{-2} \frac{mol/l}{atm} \quad (7)$$

Selle valemi abil saab välja arvutada vees lahustunud CO₂ taskaalulist kontsentratsiooni gaasifaasis oleva CO₂ osarõhul. Veelfaasis oleva CO₂ kontsentratsioon on määratud osarõhu juures konstantne ja valemite juba arvesse võetud.

Mitmeprootonilised happed ja mitut hüdroksiidrühma sisaldavad alused dissotsieeruvad astmeliselt. Süsihappe dissotsiatsioonil vesilahuses on järgmised tasakaalud [13]:

$$K_{a1} = \frac{[H^+] * [HCO_3^-]}{[CO_2]_w} = 4.50 \times 10^{-7} mol/l \quad (8)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] * [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.70 \times 10^{-11} mol/l \quad (9)$$

CaCO₃ dissotsieerub järgmiselt:



Võrrandist on näha, et Ca^{2+} ja CO_3^{2-} kontsentratsioonide korrutis on võrdne CaCO_3 lahustuvuskorrutisega [14]:

$$K_{SP} = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}] \cong 2.80 \times 10^{-9} (\text{mol/l})^2 \quad (10)$$

Teades kõiki heterogeenses süsteemis CaCO_3 – vesi – gaas toimuvaid tasakaalulisi reaktsioone, võib laengu bilansi võrrandi avaldada järgmiselt [8]:

$$2 * [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2 * [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (11)$$

3.1 Põhivalemid süsteemi tasakaalu iseloomustamiseks

Nagu eelpool mainitud, toimub antud süsteemis vee ja CaCO_3 dissotsiatsioon. Dissotsiatsioonil moodustunud ionide ja molekulide tasakaalulised kontsentratsioonid on funktsioonid vees lahustunud CO_2 kontsentratsioonist [8]:

$$([\text{Ca}^{2+}], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{HCO}_3^-], [\text{H}^+], [\text{OH}^-]) = f [\text{CO}_2]_w \quad (12)$$

Need funktsioonid on määratud viie võrrandiga (2, 8, 9, 10 ja 11), mis sisaldavad süsteemi lahendamise jaoks viit vajalikku muutujat $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$ ja $[\text{OH}^-]$. Selleks, et leida $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$ ja $[\text{OH}^-]$ kontsentratsioonide väärtusi kindla $[\text{CO}_2]_w$ kontsentratsiooni juures on vaja lahendada võrrandid 2, 8, 9, 10 ja 11. Selle jaoks on vaja lahendada võrrandite süsteem ühe muutuja suhtes $[\text{CO}_2]_w$ funktsioonina. Antud funktsioonis valitud parameeter võtab arvesse kõikide teiste parameetrite väärtusi tasakaalulises süsteemis. Lahendades järgnevat neljandat järku võrrandi $[\text{H}^+]$ ionide suhtes saame lõpptulemuse [8]:

$$\begin{aligned} 2 * \frac{K_{SP} * [\text{H}^+]^2}{K_{a1} * K_{a2} * [\text{CO}_2]_w} + [\text{H}^+] = \\ = 2 * K_{a1} * K_{a2} * \frac{[\text{CO}_2]_w}{[\text{H}^+]^2} + K_{a1} * \frac{[\text{CO}_2]_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}. \end{aligned} \quad (13)$$

Antud neljandat järku võrrandi analüütiline lahendamine on keeruline. Enamikul juhtudel kasutatakse praktikas lihtsustatud võrrandit $[\text{H}^+]$ ionide kontsentratsiooni leidmiseks vahemikus

pH=6–9 lihtsustatud võrrandid. Lihtsustamine on õigustatud pH=6–9 vahemikus oluliselt ei mõjuta praktiliselt tulemust.

Lihtsustatud võrrandil on järgmine kuju [13]:

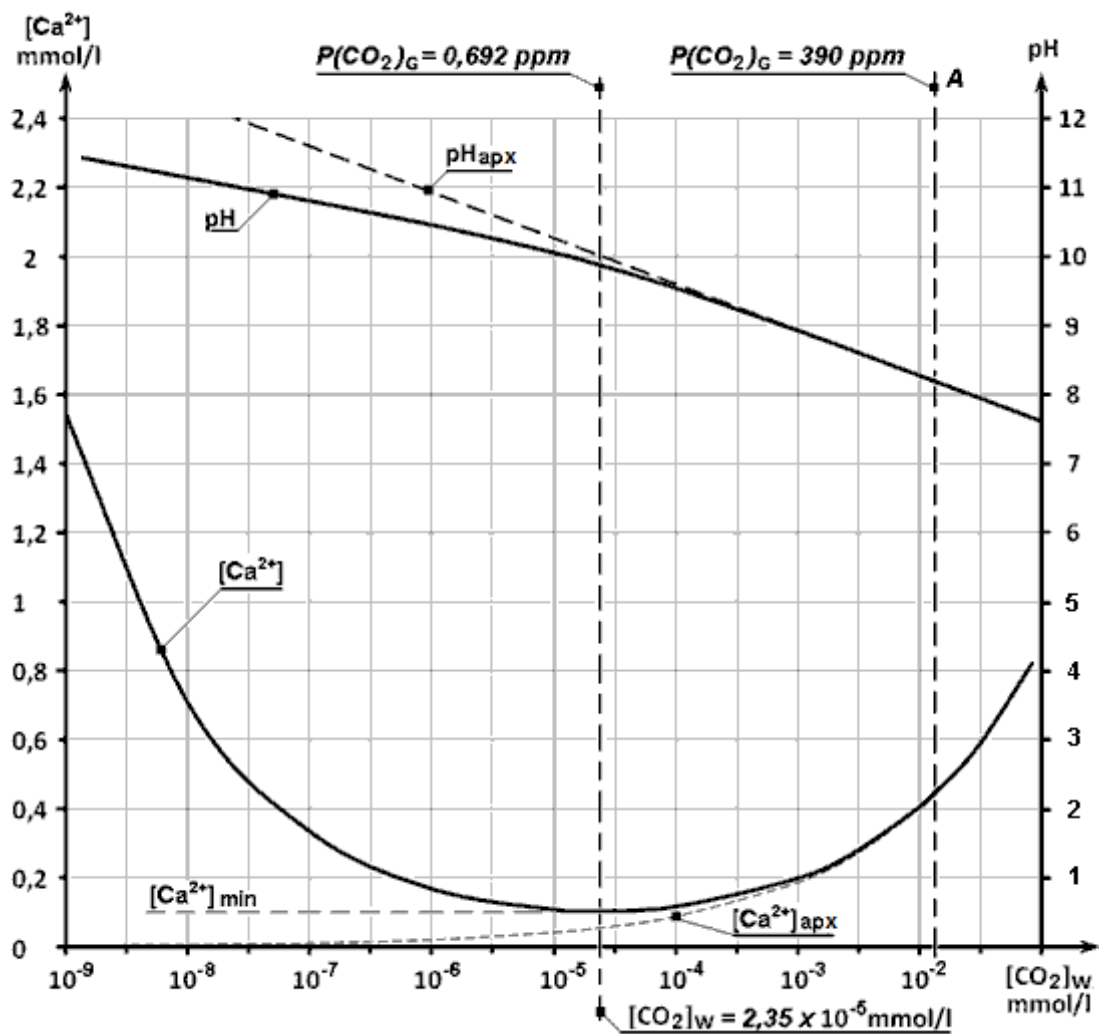
$$[H^+]_{apx} \cong \sqrt[3]{\frac{(K_{a1} * [CO_2]_w)^2 * K_{a2}}{2 * K_{sp}}} \quad (14)$$

Teoreetilise mudeli väljatöötamisel oli eesmärgiks võimaldada veefaasi ionide ja molekulide kontsentratsioonide tasakaalulises heterogeenses süsteemis $CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$ laiemas pH (pH=7÷12) vahemikus.

Selle eesmärgil teisendatati võrrand 13 võrrandiks 15, mis võimaldab saada täpsemaid tulemusi kõikide pH-de jaoks vahemikus pH=9–12:

$$[H^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{a1} * K_{a2} * [CO_2]_w}{2 * K_{sp}} * \left\{ K_{a1} * [CO_2]_w * \left(2 * \frac{K_{a2}}{[H^+]} + 1 \right) + K_w - [H^+]^2 \right\}} \quad (15)$$

Lähtudes $[H^+]$ ionide kontsentratsioonidest ja kasutades võrrandit 15 on võimalik arvutada $[Ca^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ ionide kontsentratsioonid ja pH. Seejuures kasutatakse CO_2 kontsentratsiooni $[CO_2]_w$ vahemikus $2.74 \times 10^{-11} - 8.02 \times 10^{-1}$ mmol/l ning vastavate $P(CO_2)_G$ väärtuste vahemikus $8.08 \times 10^{-7} - 2.37 \times 10^4$. Ca^{2+} ioonid kontsentratsioonide ja pH võltuvalt CO_2 kontsentratsioonist on esitatud joonisel 4.



Joonis 4. Funktsioonide $pH=f(\lg[CO_2]_w)$ ja $[Ca^{2+}]=f(\lg[CO_2]_w)$ graafiline tõlgendus [8].

Punkt "A" joonisel 4 viitab $[CO_2]_w$ sisaldusele vedelas faasis osarõhul $P(CO_2)_G \cong 3.9 \times 10^2$ ppm, mis vastab CO_2 kontsentratsioonile ümbritsevas õhus normaaltingimustel (25°C, 100 kPa). CO_2 kontsentratsioon õhus sõltub aastaajast ja kõigub umbes 3–9 ppm aastas [15]. Tavaliselt CO_2 kontsentratsioon ümbritsevas õhus kõige suurem märtsis-aprillis ning kõige väiksem septembris-oktoobris.

Maal eksisteerib dünaamiline tasakaal, mida mõjutavad erinevad ilmastikutingimused nagu atmosfääri rõhk ja temperatuur [15]. Keskkondades, kus $P(CO_2)_G$ partsiaالرõhk erineb atmosfäärirõhust muutub vastavalt ka $CaCO_3$ lahustuvus vees. Selline olukord võib juhtuda siis, kui organismide aeroobse või anaeroobse hingamise tõttu vabaneb suurem hulk CO_2 , näiteks kui mullas elab tavalisest rohkem mikroorganisme või kui veekogus vahavad vetikad. Joonisel 4 on samuti näidatud pH ja $CaCO_3$ lahustuvuse sõltuvus CO_2 kontsentratsioonist veefaasis. Graafikult näeme, et vastavalt valemile 14 toob CO_2 kontsentratsiooni vähenemine kaasa Ca^{2+} lahustuvuse vähenemise. Kui mõõdetava lahuse pH > 9, annab võrrand 14 $CaCO_3$ lahustuvuse välja arvutamisel suure vea [16]. Antud mudel näitab, et Ca^{2+} ionide lahustuvus saavutab miinimumi CO_2 kontsentratsioonil $[CO_2]_w \cong 2.35 \times 10^{-5}$ mmol/ ja pH väärtusel vastavalt 9,88 ning tõuseb jälle, kui CO_2 kontsentratsioon veelgi kahaneb. See ongi erinevus vaadeldud ja teiste mudelite vahel. Funktsiooniga $pH=f(\lg[CO_2]_w)$, kui pH < 9 juures. Saab sõltuvust kirjeldada järgmiselt [13]:

$$pH_{apx} \cong \frac{1}{3} * \{ \lg(2 * K_{SP}) - \lg K_{a2} - 2 * (\lg K_{a1} + \lg[CO_2]_w) \}. \quad (19)$$

3.2 Ainete faasidevaheline ülekanne tasakaalulises heterogeenses süsteemis $CaCO_3 - CO_3^{2-} - HCO_3^- - CO_2$

Süsteemi tasakaalu püstitamise käigus kõik lahustunud kaltsium ionid jäävad veefaasi. Järelikult CO_3^{2-} ionide üleminek tahkest faasist vette on määratud kaltsium ionide kontsentratsiooniga veefaasis [8]:

$$\Delta[CO_3^{2-}]_w = [Ca^{2+}], \quad (20)$$

kus $\Delta[CO_3^{2-}]_w$ on tahkest $CaCO_3$ vette ülelâinud CO_3^{2-} ioonde hulgaga veefaasi ruumala ühiku kohta. Süsteemis tasakaalu püstitamise käigus gaasifaasist veefaasi ruumala ühiku kohta ülelâinud CO_2 hulga võib saada ühendades valemeid 1 ja 20 [8]:

$$\Delta[CO_2]_w = \Sigma[CO_x]_w - [Ca^{2+}], \quad (21)$$

kus $\Delta[CO_2]_w$ on CO_2 hulk, mis läks üle veefaasi ruumala ühiku kohta; $\Sigma[CO_x]_w$ kogu süsinikku sisaldavate ionide ja molekulide hulk veefaasis süsteemi tasakaalu korral.

Andmed joonisel 4 näitavad, et $[CO_2] \cong 2.35 \times 10^{-5}$ mmol/l väärtuse korral kogu süsinikku sisaldavate ionide ja molekulide kontsentratsioon veefaasis on liigikaudselt võrdne kaltsium ionide kontsentratsiooniga [8]:

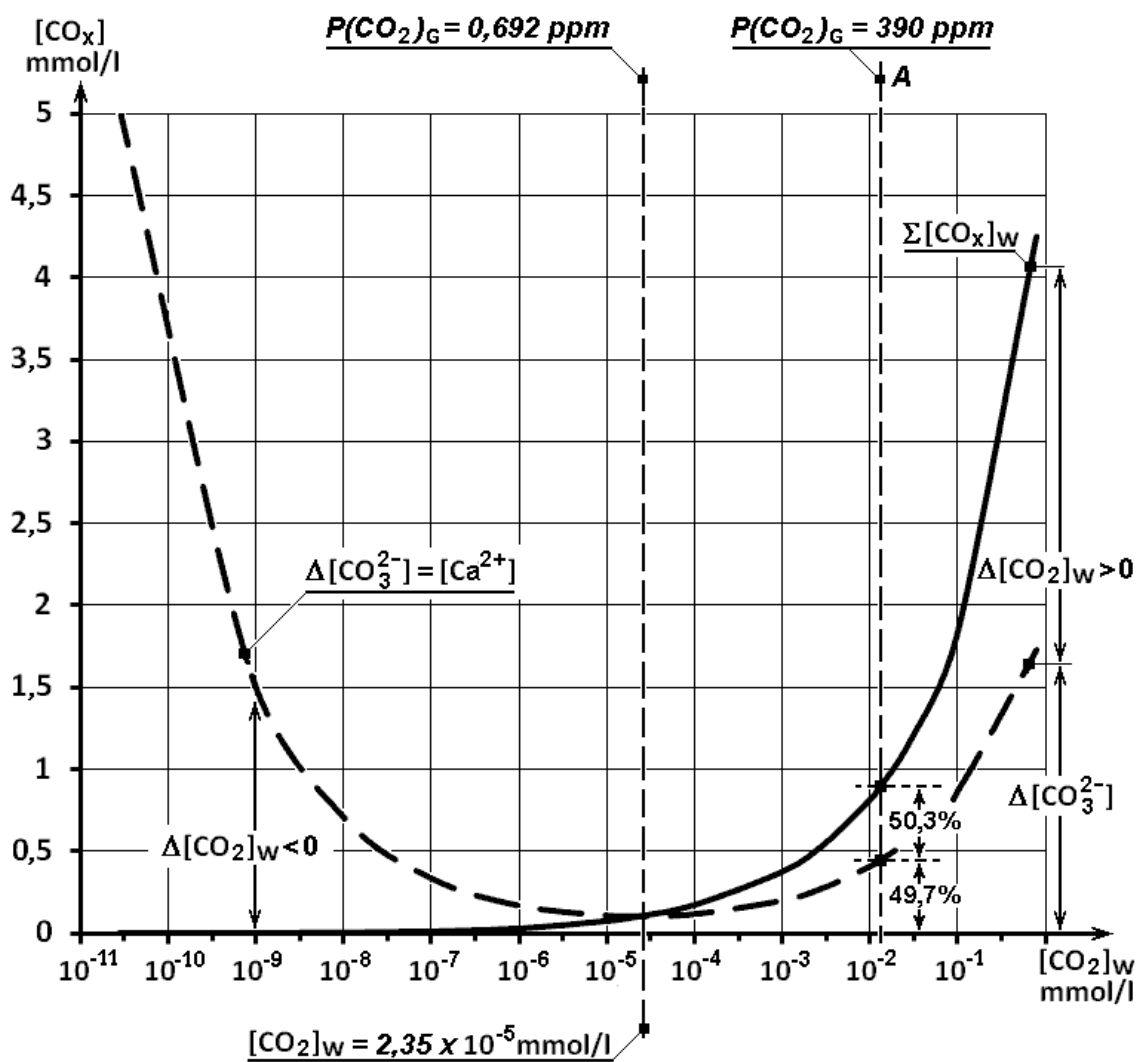
$$\Sigma[CO_x]_w \cong [Ca^{2+}] \quad (22)$$

$$\Delta[CO_2]_w = \Sigma[CO_x]_w - [Ca^{2+}] \cong 0 \quad (23)$$

Järelikult saame eeldada, et antud juhul ei toimu CO_2 ülekannet gaasifaasist, mis vastab tasakaalu püstitumisele suletud süsteemis. Väärtusel $[CO_2]_w = 1.32 \times 10^{-2}$ mmol/l oli kogu Ca^{2+} ionide tasakaaluline kontsentratsioon ligikaudu kaks korda väiksemsüsinikku sisaldavate ionide ja molekulide summaarsest hulgast [8]:

$$\Sigma[CO_x]_w \approx 2 * [Ca^{2+}] \quad (24)$$

Seega CO_2 ülekanne gaasifaasist moodustab ligikaudu poole kogu veefaasis olevast süsinikku sisaldavate ionidest ja molekulidest. Teise poole moodustab CO_3^{2-} lisandumisest tasakaalulisse süsteemi, mis tuleb tahkest $CaCO_3$ -st. Tahkest faasist ülekantud süsinikku sisaldavate ionide ning vees lahustunud süsihappegaasi kontsentratsiooni vahelisi sõltuvusi saab väljendada järgmiste seostega: $\Delta[CO_3^{2-}] = f[CO_2]_w$ ja $\Delta[CO_2]_w = f[CO_2]_w$ [8].



Joonis 5. Faasidevahelist ülekannet iseloomustavad funktsioonid $\Delta[CO_3^{2-}] = f [CO_2]_w$ ja $\Delta[CO_2]_w = f [CO_2]_w$ graafikud[8].

Piirkonnas $[CO_2]_w > 2,35 \times 10^{-5} \text{ mmol/l}$ iseloomustati süsteemi tingimustel, kus $\Delta[CO_2]_w \approx 0$ toimub CO_2 ülekannet gaasifaasist veefaasi piirkonnas kus $[CO_2]_w < 2,35 \times 10^{-5} \text{ mmol/l}$ iseloomustati süsteemi tingimustel $\Delta[CO_2]_w < 0$ – st. toimub CO_2 ülekannet veefaasist gaasifaasi.

Kui CO_2 kontsentratsioonil $[\text{CO}_2] \cong 2.35 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ on $\Delta[\text{CO}_2]_{\text{w}} \cong 0$ ning ei toimu CO_2 ülekannet gaasifaasi ja veefaasi vahel, mis vastab suletud süsteemis tasakaalu püstitumisele.

4 Metoodika

Käesolevas töös viidi läbi eksperimendid eesmärgiga leida eksperimentaalset tõestust teoreetilisele mudelile. Eksperimendid jagunesid kaheks seeriaks. Esimese seeria eksperimentides kasutati MilliQ-vett ja teise seeria eksperimentides deioniseeritud vett.

Katserakuna kasutati viiekaelalist Simax pudelit mahuga 1 liiter. Temperatuuri katserakus hoiti termostaadi abil (ELMI SkyLine) $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ juures. Pudel oli varustatud pH-klaaselektroodiga (Mettler Toledo InLab[®] Routine, $pH=0-14$), temperatuurianduriga (Jenway model 027500) ning kahe silikoonvoolikuga. Joonisel mille peal on kujutatud kasutatud aparatuur on lisas 1. Ühe vooliki nekaudu juhiti gaas läbi difuuseri vedelasse faasi, teine võimaldas gaasi juhtimist läbi gaasifaasi. Väljalaskeava silikoonvoolik oli varustatud vesilukuga, selleks et vältida eksperimendi käigus ümbritseva õhu sisenemist katserakku. Saadud pH ja temperatuuri väärtused olid määratud pH-meetriga (Jenway type 3520), mis edastas andmed arvutiprogrammi Dataway.

Esimese seeria eksperimentides kasutati vedelfaasina Milli-Q vett, kuhu lisati 0,1 mg KCl 800 ml vee kohta, et tagada piisav elektrijuhtivus, täpsemate tulemuste saamiseks, madala substraadi kontsentratsiooniga pH määramisel. Teise seeria eksperimentides kasutati vedelfaasina deioniseeritud vett ilma KCl lisamiseta. Vee ruumala jääb saamaks ehk 800 ml.

Esimeseks etapiks oli kõikides eksperimentides gaasisegudega läbijuhtimine või aeratsioon. Erinevates katsetes juhiti pudelist läbi õhku (CO_2 sisaldus ~ 400 ppm (NOAA, 2015)) ning erinevaid Ar ja CO_2 segusid, kuni jõuti stabiilse pH-ni. Lisa 2 sisaldab informatsiooni kasutatavate gaasisegude koostiste ja kontsentratsioonide kohta. Kasutatud gaasisegud olid ostetud AGA Eesti Ltd-st. Aeratsioon või gaasiseguga läbijuhtimine viidi läbi ~ 30 minuti jooksul kuni vee CO_2 -ga küllastumiseni. Kuna CO_2 on happeline oksiid, siis aeratsiooniga kaasnes pH pidev langemine kuni vee küllastumiseni CO_2 .

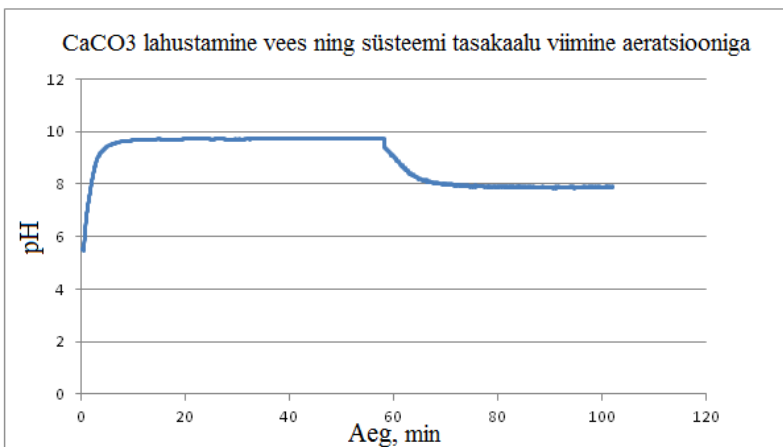
Teiseks etapiks oli aereeritud või gaasisegudega läbijuhitud veele 0,5g CaCO_3 (CAS # 471-34-1, 99.95%, Sigma-Aldrich) soola lisamine. Katse käigus toimus vedelfaasi täieliku segunemise kindlustamiseks segamine magnetsegajal kiirusega 400 pööret minutis. Vahetult

enne CaCO_3 lisamist lõpetati aeratsioon või gaasisegudega läbijutimine. CaCO_3 lisamise järel tõusis järsult pH, mis on põhjustatud CaCO_3 lahustumisest ja dissotsieerumisest. Peale CaCO_3 juurde lisamist taastati aeratsioon või gaasisegudega läbijuhtimine ~15 minutiks, millega kaasnes pH muutus. Katse lõpus segamine peatati, et mittelahustunud CaCO_3 välja setitada. Peale settimist määrati tiitrimise teel Ca^{2+} ionide sisaldus vedelfaasis kasutades 0.001M EDTA lahust. Saadud tulemused kontrolliti hiljem ionkromatograafia.

5 Tulemused ja arutelu

5.1 Õhuga aereeritud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine ja uuesti aereerimine

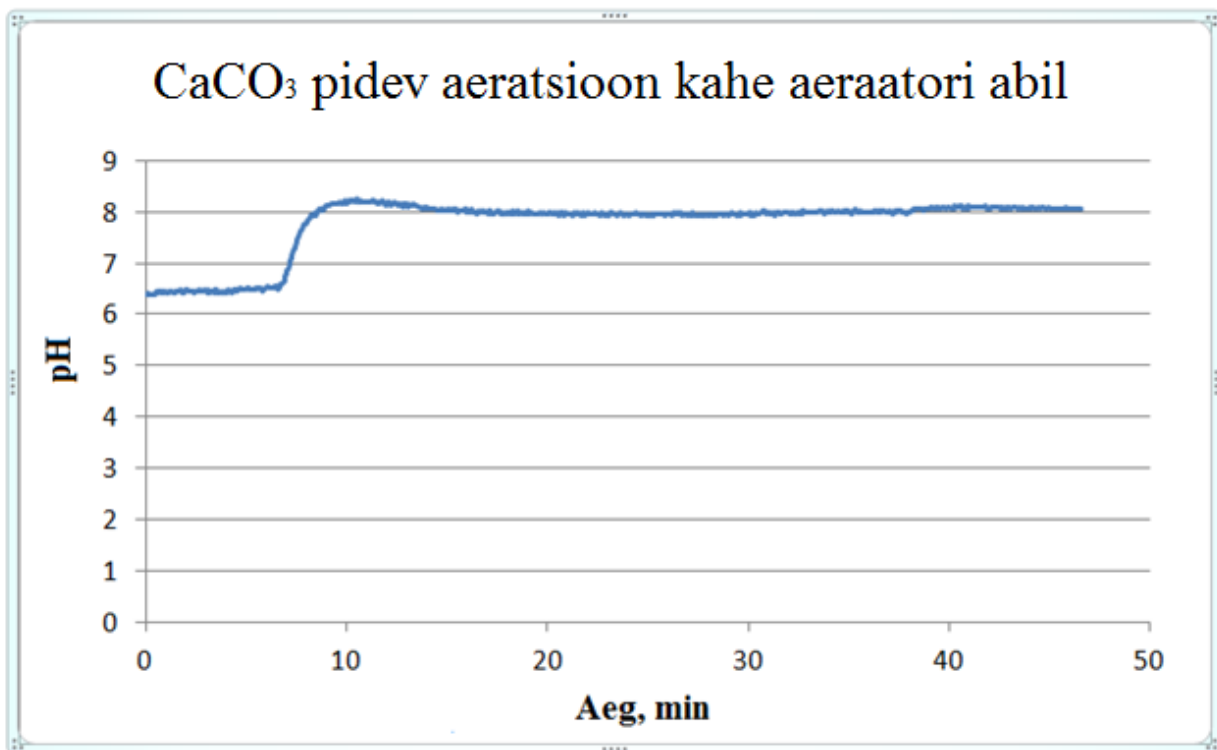
Katse esimeses osas aereeriti vett õhuga kuni saavutati $\text{pH}=5,6$, mille järel lisati kaltsiumkarbonaati. Kuna selle katse puhul oli tegemist süsteemiga, kus vesi puutus atmosfääri õhuga kokku ainult katserakus vedela ja gaasifaasi piirpinnal, siis pH tõusis kaltsiumkarbonaadi lisamisel väga kiiresti ja stabiliseerus $\text{pH}=9,8$ juures, sest gaasifaasis leiduva süsihappegaasi mõju pH -le oli minimaalne aeglase massiülekande tõttu läbi gaasi- ja veeefaasi vahelise piirpinna. Kuna süsteem oli suletud, gaasifaasi ruumala väike ja massiülekanne läbi faasidevahelise piirpinna aeglane, siis tarbiti vedel faasis kaltsiumkarbonaadi lahustumisel ära suurem osa vedelfaasis leiduvatest lahustunud süsihappegaasist. Piiratud ning aeglane massiülekanne gaasifaasist ei suutnud seda tarvet kompenseerida, mistõttu oli tulemuseks pH tõus. Seega CaCO_3 lisamisest kuni pH stabiliseerumiseni umbes 7.ndaks minutiks ei olnud süsteem tasakaalus. Esimesel tiitrimisel saadi kaltsiumi sisalduseks 0.11 mmol/l seda arvatavasti seetõttu, et uue õhu ligipääs oli piiratud gaasifaasiga. Katse teises osas peale CaCO_3 juurde lisamist taastati aeratsioon läbi veeefaasi. Õhu läbijuhtimise käigus suurenes CO_2 kontsentratsioon vees, mistõttu moodustus H_2CO_3 (joonis 2). Süsihappe dissotsiatsiooni käigus moodustuvad H^+ ionid ja HCO_3^- ionid, mis põhjustavad pH langust. Moodustub uus tasakaal. Tiitrimisel saadi kaltsiumioonide kontsentratsiooni väärtuseks 0.421 mmol/l , mis oli lähedal oodatavale tasakaalulisele kaltsiumi sisaldusele 0.44 mmol/l . Antud katses saavutati tasakaal õhuga aereerimise vedelfaasis.



Joonis 6 Õhuga aereeritud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine ja uuesti aereerimine.

5.2 Kaltsiumkarbonaadi lahuse aeratsioon läbi vedelfaasi kahe aeraatori abil

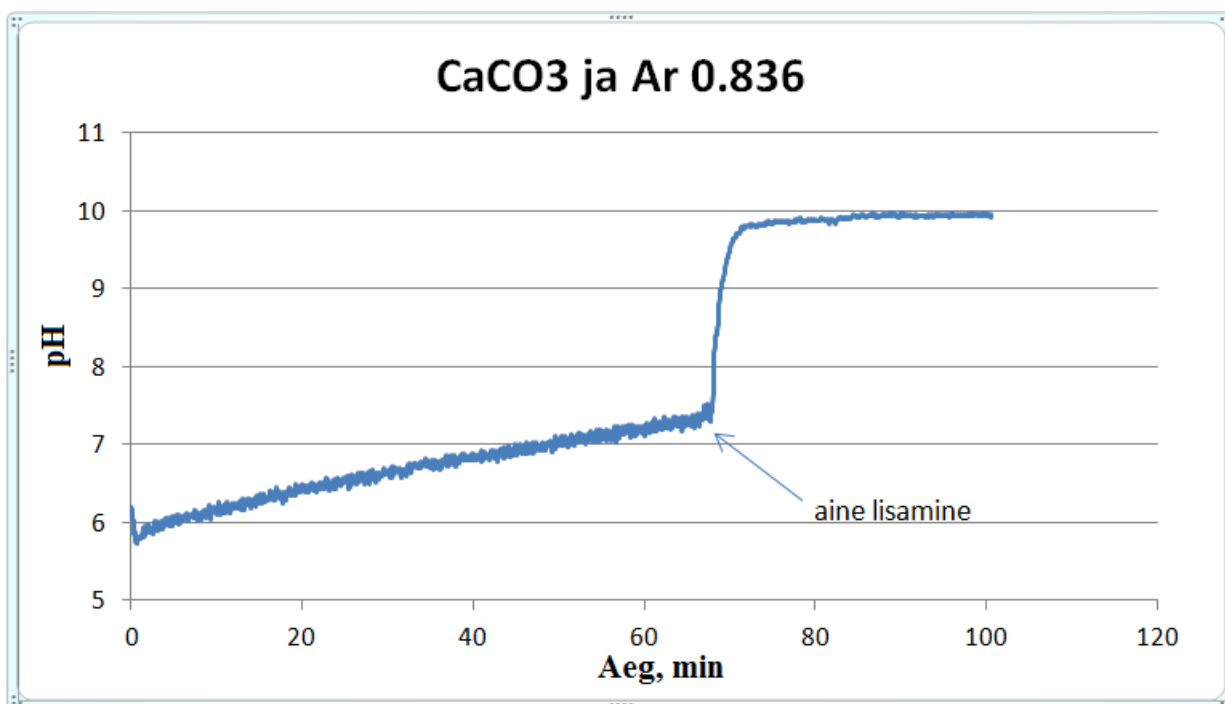
Järgmises katses prooviti säilitada tasakaalu terve eksperimendi käigus. Tasakaalu säilitamiseks toimus samaaegselt kaltsiumkarbonaadi lisamisele vee intensiivne aereerimine. Tugev aeratsioon takistas kaltsiumkarbonaadi poolt tekitatavat pH tõusu, kuid ei peatanud seda siiski täielikult nagu on näha joonisel 7 8. minuti juures olevast maksimumist, mis tekkis aine lisamisel. CaCO_3 lahustumine ja vedelfaasis toimuvad reaktsioonid on tunduvalt kiiremad kui massiülekanne gaasifaasist vedelfaasi, seetõttu ei suudetud ka antud katses CaCO_3 lahustumisel tahkest faasist vette kindlustada kogu protsessi vältel süsteemis dünaamilist tasakaaluolekut.



Joonis 7 Kaltsiumkarbonaadi lahuse aeratsioon läbi vedelfaasi kahe aeraatori abil.

5.3 Argoon 0.836 poolt läbipuhutud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine

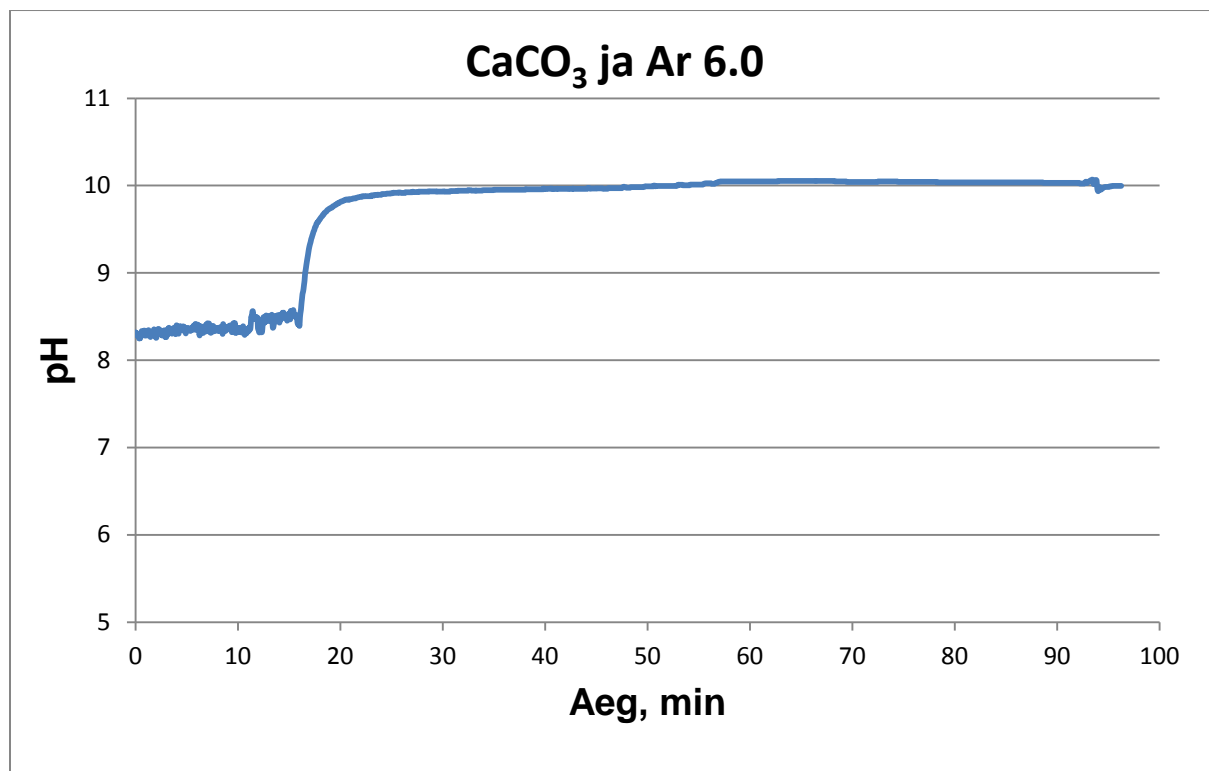
Enne CaCO_3 lisamist juhiti läbi vee argooni ja süsihappegaasi segu 0.836 ppm CO_2 sisaldusega. Teoreetilise mudeli järgi süsihappegaasi esialgne kontsentratsioon vees on liigikaudu 390 ppm. Seetõttu argooni läbijuhtimine tõstis vee algset pH taset, kuna viidi välja suurem osa lahustunud süsihappegaasist. Nagu esimeses katses, kus vesi aereeriti õhuga, puudus ka siin õhu juurdepääs veefaasile peale aine lisamist. Katse käigus stabiliseerus pH 10 lähedal, mis oli oodatavate tulemustega kooskõlas ning vastas kaltsiumikarbonaadi lahustuvusele miinimumpunktis. Tiitrimisel saadud kaltsiumi sisaldus oli 0.100 mmol/l, mis vastas oodatavale 0.104 mmol/l kaltsiumi iooni sisaldusele.



Joonis 8 Argoon 0.836 poolt läbipuhutud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine.

5.4 Argoon 6.0 läbipuhutud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine

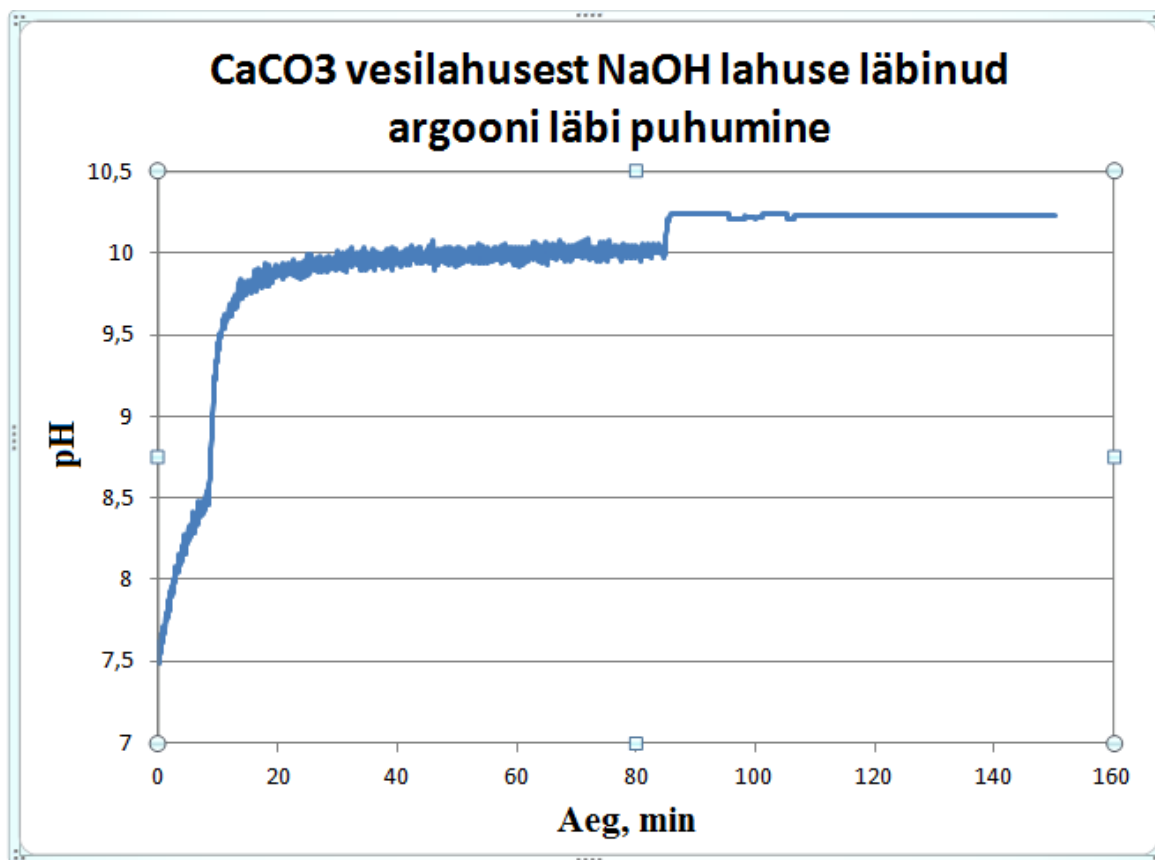
Joonisel 9 on näidatud katse tulemused, mis saadi kui juhiti veest läbi enne kaltsiumkarbonaadi lisamist argooni 6.0 (argooni 6 koostis on antud lisa 2), milles lisandite sisaldus on alla 1 ppm ja süsihappegaasi sisaldus alla ~0.1 ppm. pH stabiliseerus samal tasemel nagu eelmises katses, kus vesi oli läbipuhutud Ar seguga, mis sisaldas 0,836 ppm süsihappegaasi. Kaltsiumi sisaldus oli 0.120 ning oodatav tulemus oli 0.126 mmol/l kaltsiumit, mis tähendab, et tulemus on kooskõlas mudeliga.



Joonis 9 Argoon 6.0 läbipuhutud vees kaltsiumkarbonaadi lahustumine.

5.5 Kaltsiumkarbonaadi lahus ning naatriumhüdroksiidi lahusest läbijuhitud argoon

Viimases katses juhiti veest läbi 5M NaOH lahust läbinud argoon. Naatriumhüdroksiidi lahus seob õhust süsihappegaasi. Et saada tulemust madalama CO_2 kontsentratsiooni juures, juhiti argoon naatriumhüdroksiidi lahusesse läbi peenmulli difuuseri, järgnevalt läbi vee kaasakandunud NaOH aerosooli kinnipüüdmiseks ja sealt juhiti argoon kaltsiumkarbonaadi lahusesse. Joonisel 10 on näha, et pH stabiliseerus segamise ajal pH=10 juures ja peale segamise sulgemist pH=10.2 juures, mis läheb kokku mudeliga, mille väitel peaks väiksema süsihappegaasi sisalduse korral pH kõrgemaks minema. Põhjenduseks on see, et gaasifaasis CO_2 sisaldus, väiksem kui Ca^{2+} lahustuvuse miinimumpunktile vastav tasakaaluline kontsentratsioon. Kõrgema CO_2 sisalduse korral gaasifaasis soodustab segamisest tingitud faasidevahelise pindpinna liikumine CO_2 lahustumist gaasist vette. Siin aga on CO_2 sisaldus gaasifaasis nii madal, et ülekanne peaks toimuma vedelfaasist gaasifaasi. Tiitrimisel saadi kaltsiumi sisalduseks 0.15 mmol/l, süsihappegaasi sisaldust ei olnud võimalik katse käigus mõõta.



Joonis 10 Kaltsiumkarbonaadi lahus ning naatriumhüdroksiidi lahusest läbijuhitud argoon.

2.2.9 Ioonkromatograafia

Tiitrimisel saadud kaltsiumi tulemused kontrolliti üle ka ioonkromatograafia, saadud tulemused jäid +/- 0.02 mmol/l vahemikku.

Tabel 2. Eksperimendaalselt mõõdetud ja teoreetiliselt ette ennustatud $[Ca^{2+}]$ väärtused.

Gaasi keemiline koostis	$[Ca^{2+}]$ ionide mõõdetud, (mmol/l)	$[Ca^{2+}]$ teoreetiliselt oletatav (mmol/l)	Mõõdetud pH väärtus	Teoreetiliselt oletatav pH väärtus
A. Õhk (390 ppm CO_2)	0.421 ± 0.005	0.444	8.09 ± 0.03	8.19
B. Ar, 0.836 ppm CO_2	0.100 ± 0.016	<0.108	10.02 ± 0.03	9.67
C. Ar 6.0 <0.1 ppm CO_2	0.120 ± 0.007	0.104	10.06 ± 0.03	9.88
D. Ar, läbi 5 M $NaOH$ juhitu	0.145 ± 0.009		10.24 ± 0.03	

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti kolme faasilist heterogeenset süsteemi CaCO_3 -vesi - CO_2 gaasifaasis. Eesmärgiks oli leida eksperimentaalset tõestust teoreetilisele mudelile. Teoreetiline mudel annab ülevaade toimuvate protsesside ning süsihappe vormide ja kaltsiumi ionide tasakaalu moodustumise kohta süsteemis $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-(CO}_2\text{)}_g$. Mudel annab võimalust leida kõik tasakaalulise süsteemi oakeste kontsentratsioonid, teades CO_2 tasakaalulist kontsentratsiooni gaasifaasis tasakaalus olevas vedelfaasis. Vastavalt teooriale eksisteerivad süsteemis määratud CO_2 kontsentratsiooni juures Ca^{2+} ionide lahustuvuse minimum- ja maksimumpunktid. Selle mudeli peamiseks erinevuseks on see, et minimumpunktist väiksematel CO_2 kontsentratsioonidel hakkab Ca^{2+} ionide sisaldus süsteemis jälle tõusma., vaatamata sellele, et CO_2 kontsentratsioon veelgi kahaneb.

Teoreetilise mudeli aluseks olevad eksperimendid olid tehtud inertgaasi või kontrollitud gaasi koostisega keskkonnas, selleks et võtta arvesse tasakaalulisi protsesse gaasifaasiga. Saadud tulemused on kooskõlas teoreetilise mudeli andmetega ning tõestavad Ca^{2+} ionide lahustuvuse miinimum- ja maksimumpunktide olemasolu ning vastavalt mudelile Ca^{2+} ionide lahustuvuse suurenemist peale miinimumpunkti saavutamist.

Kuna Põhja-Eestis ja Kesk-Eestis moodab paekivist suurem osa aluspõhjast, mille tõttu on selles piirkonnas suhteliselt kõrge üldleelisuse ja karedusega põhjaveed, seega heterogeense süsteemi $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-(CO}_2\text{)}_g$ tasakaalulise süsteemi uurimine on väga oluline teema. Väljatöötatud mudel võimaldab hinnata inimese mõju ökoloogilisele tasakaalule. Mudel võiks olla edakalt rakendatud keskkonnakaitse tehnoloogiate arendamisel näiteks moodustunud biometaani tootmisel veest lämmastiku eemaldamisel.

6 Kasutatud kirjanduse loetelu

1. Moran, D. (2010) Carbon dioxide degassing in fresh and saline water. I: Degassing performance of a cascade column. Agricultural Engineering.
2. Snoeyink V.L., Jenkins D. Water Chemistry. John Wiley & Sons Inc., New York, 1980.
3. Rolf Sander. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Version 3 (April 8, 1999)
4. H. Perens, E. Kala. Paekivi - Eesti rahvuskivi / Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituut, Turu Ülikooli geoloogiaosakond, 2007
5. M. Isakar. Lubjakivi ja dolomiit.
<http://www.ut.ee/BGGM/maavara/lubjakivi.html>, viimati alla laetud 27.05.2015
6. Keskkonnainvesteeringute Keskus. Eesti geoloogiline ehitus, kivimid ja maavarad.
http://geoeducation.info/wp-content/uploads/2011/12/kollektsiooni_lisamaterjal.pdf, viimati alla laetud 20.05.2015.
7. I.Võrno. Kasvuhooneefekt ja kasvuhoonegaasid - mis need on?
<http://www.envir.ee/et/kasvuhooneefekt-ja-kasvuhoonegaasid-mis-need> , viimati alla laetud 16.05.2015.
8. Toomas Tenno, E.Rikmann, A.Mashirin, I. Zekker, Tanno Tenno, L.Daija. Modelling of equilibrial distribution of carbonaceous ions and molecules in a heterogeneous system of CaCO_3 – water – gas. In Press.
9. Nei, Lembit; Koorits, Aksel. Sissejuhatus keskkonnakeemiasse. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus. (2005).
10. N.Nekrassova. Täiendavaid teemasid koolikeemia II. Elektrolüütide lahused. (2007).

11. Zekker, Ivar Tenno, Toomas Selberg, Aare Uiga, Kalev (2011) Dissolution Modeling and Experimental Measurement of CaS-H₂O Binary System.
Chinese Journal of Chemistry, 29: 2327-2336.
12. Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry. 3rd. ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996, p.214.
13. Segal, B.G., Chemistry, experiment and theory. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1989, pp.363-365.
14. Dean J.A., Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, Inc., New York, 1992. P. 8.7.
15. U.S National Oceanic & Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
16. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. Saunders College Publishing, 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th Ed.

7 Summary

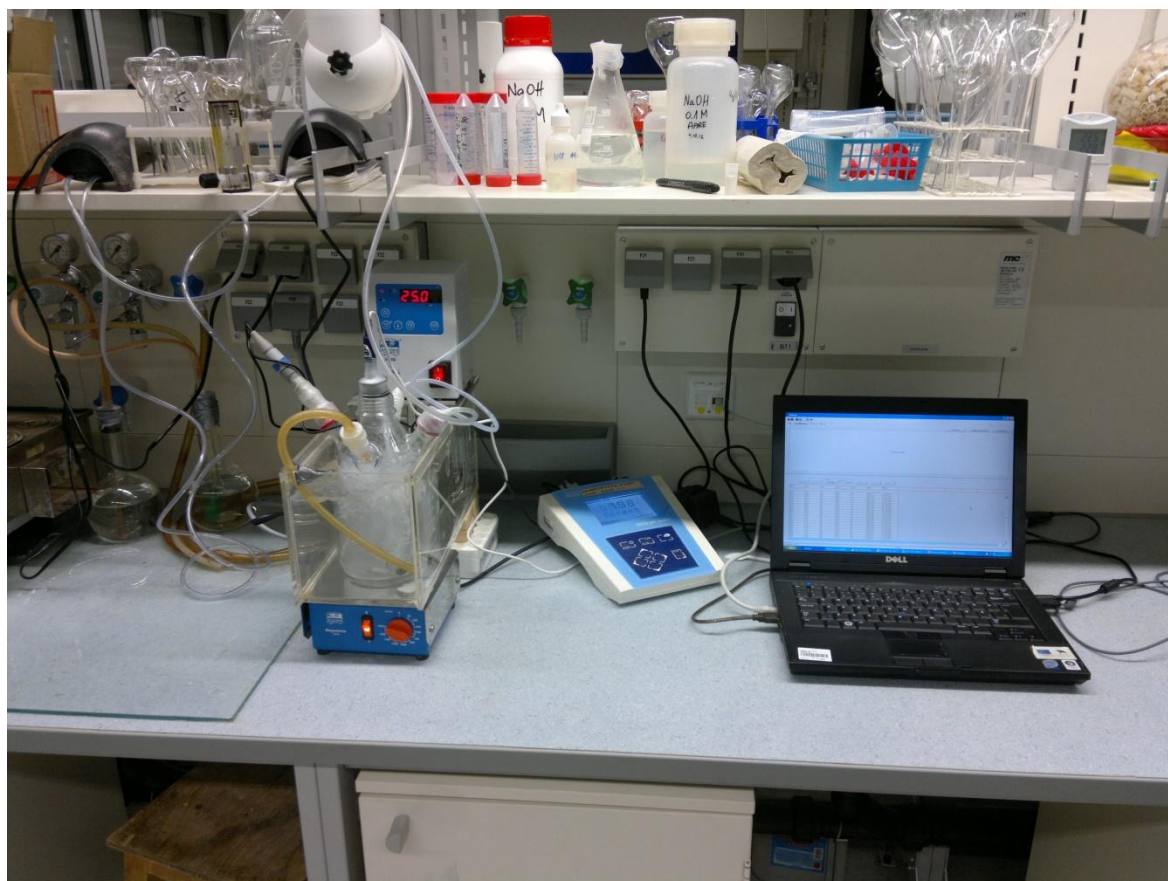
In conclusion, in current bachelor work it was examined three-phase heterogeneous system of CaCO_3 - water - the CO_2 in the gas phase. The aim was to find experimental proof of the developed theoretical model. The theoretical model provides an overview of the processes and gives understanding of the balance of the formation between carbonic acid and calcium ions in equilibrium system CaCO_3 - H_2O - (CO_2) g. The theoretical model for equilibrium distribution in the system solid CaCO_3 – water – gas containing CO_2 , can be used for determination of concentrations of all components in the water phase, based on the known equilibrium content of CO_2 in the water phase in equilibrium with the gas phase. According to the theory in the system exists minimum- and maximum solubility for Ca^{2+} ions determined by the amount of CO_2 concentration. The main difference between this model is that achieving a minimum point the solubility of Ca^{2+} starts to rise again despite the fact that the CO_2 concentration further decreases.

The theoretical model underlying the experiments were done under in the inert gas or gas with predetermined concentration, in order to take into account the equilibrium processes for air. The results obtained are consistent with the theoretical model and the data show existence if minimum- and maximum solubility for Ca^{2+} and according to the model Ca^{2+} ions increases in solubility after a minimum is reached.

As in North and Central Estonia has most of the limestone bedrock, which is inherent in our country due to the relatively high alkalinity and inherent hardness ground waters, so that the heterogeneous system CaCO_3 - H_2O - (CO_2) g balance inquiry is a very topical issue. The model allows for assessment of the impact of human processes on the natural environment and could be usefully applied by environmental technologists, for instance in wastewater treatment, including nitrogen removal from reject water of biomethane production.

7.1 Lisad

Lisa 1



Lisa 2

Argoonide koostised:

Ar 6.0, AGA Eesti AS	Ar 5.0, AGA Eesti AS
Ar 99,9999%, summaarseid lisandeid max 1ppm	Ar 99.999%, summaarseid lisandeid max 10 ppm.
Hapnik <0,5 ppm	Hapnik ≤ 2 ppm
Lämmastik <0,5 ppm	Lämmastik ≤ 5 ppm
Summarsed süsivesinikud <0,1ppm	Summarsed süsivesinikud ≤ 0.2 ppm, Veeaur ≤ 3 ppm
Süsinikdioksiid <0,1 ppm Süsinikmonoksiid < 0,1 ppm	Süsihappegaasi sisaldust pole antud.
Veeaur <0,5 ppm	
Vesinik <0,5 ppm	

8 Lihtlitsents

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

_____,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on _____,

(juhendaja nimi)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **1.06.2015** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, 1.06.2015